

На правах рукописи



АНДБАЕВА Валентина Николаевна

**ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ДОСТИЖИМЫЙ ПЕРЕГРЕВ  
РАСТВОРОВ КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена в лаборатории криогеники и энергетики  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институте теплофизики Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор  
**Байдаков Владимир Георгиевич**

Официальные оппоненты:

**Попель Петр Станиславович**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный педагогический университет», профессор кафедры физики и математического моделирования

**Болтачев Грэй Шамилевич**, кандидат физико-математических наук, доцент, ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН, старший научный сотрудник лаборатории нелинейной динамики

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «27» июня 2014 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, ауд. I

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан

«    » апреля 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.ф.-м.н., профессор

Пилипенко Г.И.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы**

Изучение свойств веществ, находящихся в метастабильных состояниях, является важной частью исследований фазовых переходов первого рода. Метастабильное фазовое состояние – это состояние неполного равновесия термодинамической системы. Неустойчивость метастабильной фазы вызвана существованием при заданных внешних условиях двух минимумов у термодинамического потенциала, разделенных потенциальным барьером. В чистой системе этот барьер преодолевается путем спонтанного образования зародыша новой фазы, что определяет конечное время существования метастабильной системы. Высота барьера в существенной мере зависит от поверхностного натяжения на границе раздела зародыш – метастабильная фаза.

Интенсификация процессов тепло- и массообмена в криогенных аппаратах, постоянно расширяющееся использование низких температур в энергетике, технике, на транспорте предъявляет жесткие требования к надежности информации о теплофизических свойствах криогенных жидкостей, в том числе и о поверхностном натяжении. Криогенные жидкости применяются в ракетной и космической технике, обеспечивают функционирование многих устройств в ядерной физике. Обладая простой молекулярной структурой, они являются эталонной системой для построения теоретических моделей физики жидкого состояния.

Трудно представить себе природный или технологический процесс, в котором система не содержит примесей, в частности, растворенных газов. Добавление в систему даже малого количества ещё одного компонента может кардинальным образом изменить ее свойства. В ряде случаев использование в качестве рабочего вещества жидкого раствора позволяет заметно оптимизировать технологический процесс. Экспериментальные исследования свойств и кинетики фазовых переходов в растворах криогенных жидкостей могут дать новый материал, как для совершенствования технологии, так и для развития представлений о физике фазовых превращений в сложных термодинамических системах. Указанные обстоятельства стимулировали постановку данной работы.

### **Цель работы и задачи исследования**

Целями работы являются:

Экспериментальное исследование в широком интервале температур и концентраций свойств межфазной границы жидкость-газ (капиллярная постоянная, поверхностное натяжение, адсорбция) растворов криогенных жидкостей: кислород-азот, аргон-гелий, аргон-неон, кислород-азот-гелий. Изучение кинетики спонтанного вскипания бинарных и тройных растворов. Описание в рамках градиентной теории капиллярности Ван-дер-Ваальса свойств плоской межфазной границы жидкость-газ и границы паровой пузырек-жидкость (на примере раствора кислород-азот).

В соответствии с поставленными целями, основным экспериментальным методом, используемым в работе для определения поверхностного натяжения,

был выбран дифференциальный метод капиллярного поднятия. Методы измерения времени ожидания вскипания и непрерывного изотермического понижения давления использовались для исследования кинетики вскипания перегретых жидкостей.

Основные задачи диссертационного исследования:

1. Измерение капиллярной постоянной растворов кислород–азот, аргон–гелий и аргон–неон и раствора кислород–азот–гелий.
2. Определение поверхностного натяжения указанных растворов и анализ полученных данных в рамках термодинамических и статистических моделей.
3. Описание концентрационной и барической зависимостей капиллярной постоянной и поверхностного натяжения бинарных растворов.
4. Изучение влияния «приработки» поверхности измерительной ячейки при вскипании перегретых жидкостей.
5. Измерение времени жизни перегретых растворов вблизи границы их спонтанного вскипания. Определение предельных растяжений. Сопоставление экспериментальных данных с теорией гомогенной нуклеации.
6. Описание свойств межфазной границы жидкость–газ бинарного раствора кислород–азот в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса. Расчет распределения плотности, концентрации компонентов на плоской и сферической границе раздела фаз, работы образования критического пузырька, поверхностного натяжения, параметра Толмена.

### **На защиту выносятся**

1. Экспериментальные данные по капиллярной постоянной и поверхностному натяжению растворов кислород–азот, аргон–неон, аргон–гелий, кислород–азот–гелий; аналитические выражения, описывающие зависимости капиллярной постоянной и поверхностного натяжения от температуры, давления и состава.

2. Методика определения состава трехкомпонентных газонасыщенных растворов. Обоснованность возможности применения метода аддитивного приближения для определения давления насыщенных паров, ортобарических плотностей, поверхностного натяжения и температуры достижимого перегрева трехкомпонентных растворов, в которых один из компонентов является слабо-растворимым (на примере раствора кислород–азот–гелий).

3. Результаты расчета свойств межфазной границы жидкость–пар раствора кислород–азот в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса (профили плотности, поверхностное натяжение, положение разделяющих поверхностей, параметр Толмена).

4. Экспериментальные данные по температуре достижимого перегрева растворов кислород–азот, аргон–гелий, аргон–неон, кислород–азот–гелий.

5. Результаты расчета свойств зародышей новой фазы раствора кислород–азот в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса (радиусы пузырьков, профили плотности, работа образования критического пузырька, поверхностное натяжение).

## **Научная новизна работы**

1. Измерена капиллярная постоянная и определено поверхностное натяжение растворов  $O_2-N_2$ ,  $Ar-Ne$ ,  $Ar-He$ ,  $O_2-N_2-He$  в широком интервале температур и концентраций.

2. Получены экспериментальные данные по частоте зародышеобразования в растворах  $Ar-Ne$ ,  $Ar-He$ ,  $O_2-N_2$  и  $O_2-N_2-He$ . Исследовано влияние растворения легкокипящего компонента на температуру достижимого перегрева раствора. Получены количественные данные по влиянию «приработки» поверхности измерительной ячейки на время жизни перегретой жидкости.

3. Дано описание свойств двухфазной бинарной системы жидкость-газ с плоской и сферической границей раздела фаз раствора кислород-азот в рамках градиентного приближения теории капиллярности Ван-дер-Ваальса. Все свободные параметры теории определены по экспериментальным значениям теплофизических свойств чистых компонентов и раствора.

4. Рассчитаны распределения плотностей компонентов раствора на плоской и искривленной границе раздела фаз, работа образования критического пузырька, его поверхностное натяжение, определены положения разделяющих поверхностей и параметр Толмена. Установлена размерная зависимость поверхностного натяжения.

## **Фундаментальная и практическая значимость работы**

Фундаментальность работы заключается в получении экспериментальных результатов, расширяющих знания о свойствах межфазной границы жидкость-пар и кинетике нуклеации в растворах криогенных жидкостей.

Практическая значимость состоит в том, что данные по теплофизическим свойствам и температуре достижимого перегрева растворов криогенных жидкостей необходимы для проектирования криогенных установок, расчета тепловыделения и гидродинамических процессов с участием криогенных жидкостей.

Работа соответствует паспорту специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника для физико-математических наук (пункт 1. Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах).

## **Связь работы с научными программами и темами**

Диссертационная работа выполнена в лаборатории криогеники и энергетики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики Уральского отделения Российской академии наук в соответствии с государственными заданиями, проектами РФФИ и Российской академии наук. Среди них проекты по программам фундаментальных исследований Отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН “Устойчивость фазовых состояний и критические режимы тепломассопереноса”, совместных научных исследований УрО и ДВО РАН “Акустическая кавитация в метастабильных жидкостях”, программы совместных исследований УрО–ДВО

РАН «Фазовые превращения и флуктуационные явления в жидких энергоносителях при акустических воздействиях», совместных научных исследований УрО и СО РАН «Исследование динамики переходных процессов и критических явлений при кипении, кавитации и испарении жидкостей при высокоинтенсивных фазовых превращениях для развития научных основ безопасной и устойчивой работы элементов энергетического оборудования», проекты РФФИ № 09-08-00176 «Перегрев и взрывное вскипание криогенных жидкостей и их растворов», № 12-08-31261-мол\_а «Перегрев и поверхностное натяжение растворов метана с азотом и гелием», тема 2009-2011 гг. «Теплофизические свойства веществ в стабильных и метастабильных состояниях» (номер госрегистрации 01200852792), темы 2012-2014 гг. «Тепломассоперенос и флуктуации в энергонапряженных процессах с фазовыми превращениями» (номер госрегистрации 01201179702), «Теплофизические свойства веществ в стабильных и метастабильных состояниях» (номер госрегистрации 01201179701), молодежные программы Президиума УрО РАН.

### **Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях и семинарах: VI Минском международном форуме по тепло- и массообмену (Минск, 2008), XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia (Kazan, 2009), XII Международной конференции молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической газодинамики» (Новосибирск, 2012), Всероссийской конференции «Современные проблемы термодинамики и теплофизики» (Новосибирск, 2009), Пятой Российской национальной конференции по теплообмену (Москва, 2010), XVIII Школе-семинаре молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в новых энергетических технологиях» (Звенигород, 2011), Юбилейной X Всероссийской молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2009), XIII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2012).

### **Публикации**

По теме работы опубликовано 8 статей в ведущих научных рецензируемых журналах, определенных Высшей Аттестационной Комиссией, 9 тезисов докладов на конференциях разного уровня. Список публикаций приведен в конце автореферата. Все основные результаты были получены лично автором и совместно с сотрудниками лаборатории криогеники и энергетики ИТФ УрО РАН.

### **Структура диссертации**

Диссертация содержит оглавление, введение, пять глав, заключение и список используемой литературы. Работа изложена на 150 странице текста формата А4, содержит 69 рисунков, 17 таблиц, список цитируемой литературы состоит из 158 наименований.

## Личный вклад автора

Автор принимал участие в подготовке экспериментальных установок и проведении опытов по измерению капиллярной постоянной и времени ожидания вскипания растворов криогенных жидкостей, определении поверхностного натяжения и частоты нуклеации. Лично автором проводилась обработка полученных экспериментальных данных. Автором разработан алгоритм и составлена программа для описания свойств плоской и искривленной границы раздела жидкость-газ раствора кислород-азот в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса. Лично и в соавторстве готовились публикации.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, определены цели исследования, сформулированы основные результаты работы, их научная новизна, фундаментальная и практическая значимость.

**В первой главе** даются основные определения и понятия, приводится обзор работ по теории гомогенной нуклеации в однокомпонентных жидкостях и растворах, дается описание градиентной теории капиллярности Ван-дер-Ваальса и её применение к бинарным растворам. Определяются объекты, методы и задачи исследования.

**Вторая глава** посвящена экспериментальному исследованию свойств плоской межфазной границы бинарных и тройных растворов. Приводится описание экспериментальной установки и результаты опытов по измерению капиллярной постоянной и определению поверхностного натяжения растворов криогенных жидкостей. Капиллярная постоянная растворов измерена дифференциальным капиллярным методом [1]. Использовалась сборка, состоящая из трех капилляров, внутренние радиусы которых составляют  $r_1 = 0.6393$  мм,  $r_2 = 0.2297$  мм,  $r_3 = 0.0961$  мм. Применение сборки из трех капилляров позволяет при каждом заданном значении температуры и давлении получать два независимых значения капиллярной постоянной  $a^2$ , что повышает надежность экспериментальных данных. Опыты проводились с веществами, имеющими высокую паспортную чистоту:  $O_2$  и  $N_2$  – 99.999 %, He – 99.995 %, He и Ar – 99.998 %. Исследованы бинарный раствор с полной растворимостью компонентов ( $O_2$ – $N_2$ ), два бинарных раствора с частичной растворимостью компонентов (Ar–He, Ar–Ne) и трехкомпонентная система ( $O_2$ – $N_2$ –He).

При расчете поверхностного натяжения  $\sigma = 0.5ga^2(\rho_L - \rho_V)$  (где  $g = 9.8162$  м/с<sup>2</sup> – ускорение свободного падения в месте проведения эксперимента) использовались литературные данные по ортобарическим плотностям жидкой  $\rho_L$  и газовой  $\rho_V$  фаз. Ортобарические плотности и концентрации компонентов раствора кислород-азот в жидкой и газовой фазах определены из единого для жидкой и паровой фаз уравнения состояния работы [2].

Для растворов аргон-гелий и аргон-неон плотность жидкой фазы находилась аналогично работе [3]: молярный объём жидкой фазы принимался равным его значению для чистого растворителя (аргона) при заданном давлении, и по

молекулярному весу раствора  $M_L = (1 - x_{Ne(He)})M_{L,Ar} + x_{Ne(He)}M_{L,Ne(He)}$  вычислялась плотность жидкости. Плотность газовой фазы рассчитывалась с использованием вторых вириальных коэффициентов. Для определения концентрации гелия и неона в аргоне экспериментальные данные по давлению насыщения  $p_s$  раствора аргон–гелий и аргон–неон аппроксимировались полиномами, коэффициенты которых находились методом наименьших квадратов. Величина  $\rho_L - \rho_V$  и концентрация гелия в растворе  $O_2-N_2-He$  находились в линейном по концентрации приближении из данных по плотности растворов гелий–кислород и гелий–азот. Погрешность значений поверхностного натяжения  $\sigma$  определялась погрешностью капиллярной постоянной и погрешностями данных по плотности и составляла 1–2.5 %.

Имеющиеся в литературе данные по поверхностному натяжению раствора кислород–азот относятся к области низких температур (до 87.5 К [3]). В данной работе измерения поверхностного натяжения растворов кислород–азот проведены при температурах в диапазоне от 90 до 132 К. На рис. 1 показана зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  раствора  $O_2-N_2$  от концентрации азота  $x_L$  в жидкой фазе.

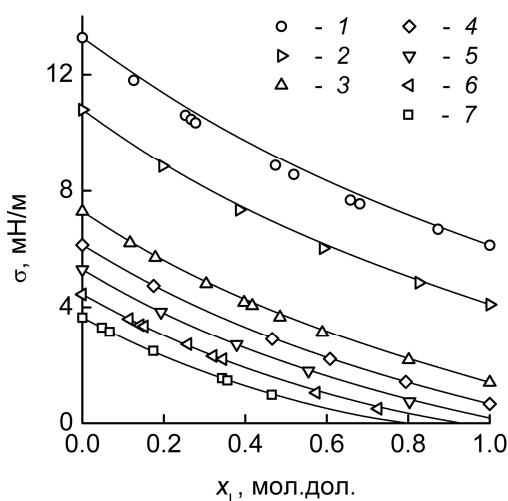


Рис.1. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения раствора кислород–азот. Точки – эксперимент, линии – расчет по градиентной теории капиллярности Ван-дер-Ваальса: 1 –  $T = 90$  К, 2 – 100, 3 – 115, 4 – 120, 5 – 124, 6 – 128, 7 – 132.

Опыты с растворами аргон–гелий и аргон–неон проведены в интервале температур 108–140 К. Барические и концентрационные зависимости  $a^2$  и  $\sigma$  исследованных растворов близки к линейным (см. рис. 2 и рис. 3).

С ростом давления и увеличении концентрации  $x_L$  низкокипящего компонента в растворе наблюдается понижение  $a^2$  и  $\sigma$ , т.е. гелий и неон выступают как поверхностноактивные добавки. Для проверки согласованности наших данных с результатами работы [3] по  $\sigma$  системы аргон–неон была воспроизведена изотерма  $T = 110.78$  К работы [3]. Результаты измерений  $\sigma$  совпали в пределах погрешности эксперимента (см. рис. 3).

Близкая к линейной зависимость  $a^2$  и  $\sigma$  от давления и концентрации позволяет записать

$$a^2 = a_{Ar}^2 + A(T)(p - p_{sAr}), \quad \sigma = \sigma_{Ar} + B(T)x_L. \quad (1)$$



Функции  $A(T) = (\partial a^2 / \partial p)_T$  и  $B(T) = (\partial \sigma / \partial x_L)_T$  аппроксимированы полиномами, коэффициенты которых найдены методом наименьших квадратов. При расчетах  $B(T)$  в обрабатываемый массив включены результаты наших измерений и данные работы [3]. Уравнения (1) описывают экспериментальные значения  $a^2$  и  $\sigma$  с погрешностью, не превышающей погрешность опыта. При заданном давлении растворимость неона в аргоне в 3-4 раза выше, чем гелия.

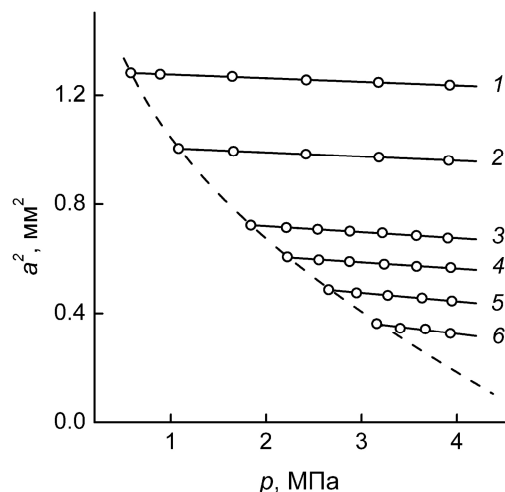


Рис.2. Барическая зависимость капиллярной постоянной раствора аргон–гелий. Штриховая линия – капиллярная постоянная чистого аргона. Изотермы 1 –  $T = 108$  К; 2 – 118; 3 – 128; 4 – 132; 5 – 136; 6 – 140.

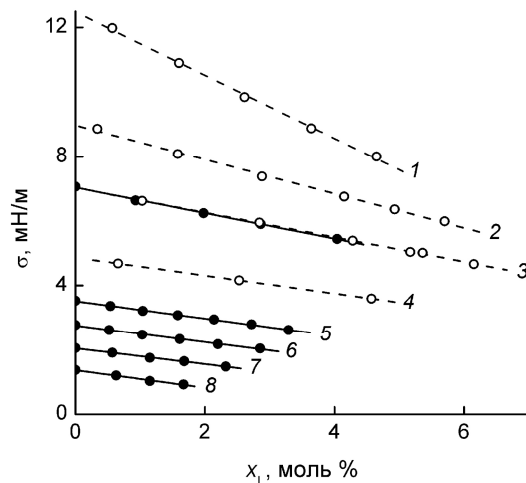


Рис.3. Зависимость поверхностного натяжения раствора аргон–неон от концентрации неона в жидкой фазе. Сплошные линии – наши данные, штриховые – данные [3]. 1 –  $T = 87.42$  К; 2 – 101.92; 3 – 110.78; 4 – 121.36; 5 – 128; 6 – 132; 7 – 136; 8 – 140.

Поверхностное натяжение трехкомпонентного раствора измерялось при температурах 124, 128 К и семи значениях концентрации “базового” раствора ( $O_2-N_2$ ). На рис. 4 показаны результаты измерений  $a^2$  при  $T = 124$  К и концентрации азота в “базовом” растворе 55.9 %. Барические зависимости  $a^2$  раствора  $O_2-N_2-Ne$  для других изотерм и концентрации “базового” раствора аналогичны представленной на рис. 4. На зависимости капиллярной постоянной от давления можно выделить два участка. Напуск гелия в газовую фазу двухкомпонентной системы приводил к перераспределению концентраций компонентов в поверхностном слое “базового” раствора. Гелий играл роль «прозрачного» поршня: раствор стремился к равновесному состоянию, соответствующему новому давлению. Перераспределение заканчивалось с переходом азота из газовой фазы в жидкую. Дальнейшее повышение давления гелия приводило только к увеличению его концентрации в растворе. Момент окончания перераспределения концентраций фиксировался по характерному излому на барической зависимости капиллярной постоянной (точка А на рис. 4). Значения капиллярной постоянной, соответствующие процессу перераспределения концентраций (пунктирная линия на рис. 4), отбрасывались и не входили в расчеты поверхностного натяжения. Состав “базового” раствора определялся по давлению насыщения ( $p_s = p_A$ ) и по значению капиллярной постоянной в точке окончания перерас-

пределения концентраций. Незначительным растворением гелия при  $p < p_A$  пренебрегали.

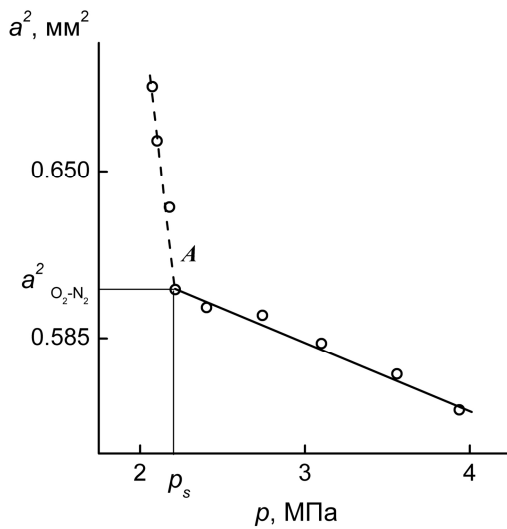


Рис.4. Барическая зависимость капиллярной постоянной раствора кислород–азот–гелий при  $T = 124.0$  К и концентрации азота в жидкой фазе 55.9 моль %.

В первом приближении для оценки свойств раствора можно использовать аддитивное приближение. Предполагается, что значение некоторого свойства является линейной функцией концентрации компонентов:

$$d(T, p, \dots) = (1 - x_L) \cdot d_1(T, p, \dots) + x_L \cdot d_2(T, p, \dots), \quad (2)$$

где  $d$  – свойство вещества (параметр аддитивности), в общем случае зависящее от термодинамических параметров состояния, нижние индексы обозначают компонент раствора,  $x_L$  – концентрация низкокипящего компонента в растворе. Ключевым моментом при использовании метода аддитивных приближений является выбор параметра аддитивности.

Для трехкомпонентного раствора можно записать

$$\sigma = \sigma_{O_2-N_2} + \Delta\sigma_{O_2-N_2-He}(T). \quad (3)$$

Величина  $\sigma_{O_2-N_2}$  определяется по экспериментальным данным, либо может быть рассчитана по модельным теориям. Слагаемое  $\Delta\sigma_{O_2-N_2-He}(T)$  определялось методом аддитивного приближения по данным о  $\sigma$  растворов  $O_2-He$  и  $N_2-He$ . В области исследованных параметров состояния зависимость поверхностного натяжения как двухкомпонентного, так и трехкомпонентного растворов от концентрации гелия линейна

$$\Delta\sigma_{O_2-N_2-He}(T) = d_{\sigma, O_2-N_2-He}(T) \cdot x_{He}. \quad (4)$$

Для раствора  $O_2-N_2-He$  параметр  $d_{\sigma, O_2-N_2-He}(T)$  определялся по значениям  $d_{\sigma, O_2-He}$ ,  $d_{\sigma, N_2-He}$ , рассчитанным при температурах, термодинамически подобных температуре “базового” раствора:  $\tilde{T} = T/T_{c, O_2-N_2}$  ( $T_{c, O_2-N_2}$  – критическая температура раствора кислород–азот). При  $x_{N_2} = 46$  моль % расхождение в  $T_{c, O_2-N_2}$ , рассчитанное либо по уравнению состояния раствора кислород–азот, либо по правилу аддитивности  $T_{c, O_2-N_2} = T_{c, O_2} \cdot x_{O_2} + T_{c, N_2} \cdot x_{N_2}$ , составляет 0.2 К.

На рис. 5 экспериментальные значения поверхностного натяжения сопоставлены с расчетами в рамках аддитивного приближения.

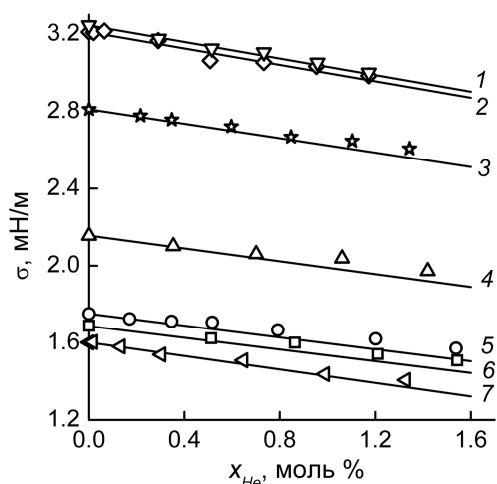


Рис.5. Зависимость поверхностного натяжения раствора кислород–азот–гелий от концентрации гелия в растворе: 1 –  $T = 128.0$  К,  $x_{N_2} = 16.7$  моль %; 2 –  $128.0$ ,  $17.2$ ; 3 –  $124.0$ ,  $35.9$ ; 4 –  $124.0$ ,  $47.8$ ; 5 –  $124.0$ ,  $55.9$ ; 6 –  $124.0$ ,  $57.2$ ; 7 –  $128.0$ ,  $45.1$ . Сплошные линии – расчет по аддитивному приближению.

Рассогласование между рассчитанными и экспериментальными значениями  $\sigma$  не превышает погрешности определения поверхностного натяжения, что подтверждает правомерность использования аддитивного приближения для определения поверхностного натяжения раствора кислород–азот–гелий при концентрациях гелия  $x_{He} \leq 1.6$  моль %.

**Третья глава** посвящена экспериментальным исследованиям кинетики зародышеобразования в растворах. Опыты проведены на экспериментальной установке [4], позволяющей измерять времена жизни перегретых криогенных жидкостей. Основной массив экспериментальных данных получен методом измерения времени жизни; использовался также метод непрерывного понижения давления. Жидкий раствор готовился конденсацией смеси газов заданного состава в предварительно охлажденную рабочую камеру. Раствор перегревался в верхней части стеклянной измерительной ячейки, выполненной в форме трубки внутренним диаметром  $\sim 1$ - $2$  мм. Объем ячейки составлял  $V = 65$ - $85$  мм<sup>3</sup>. Измерения проводились после полной релаксации температуры и давления в системе. Заход в метастабильную область осуществлялся понижением давления на термостатируемую жидкость. В первом методе давление резко сбрасывалось до заданной величины и измерялось время до вскипания жидкости  $\tau_i$ . Во втором методе давление снижалось плавно (со скоростью  $0.01$ – $0.06$  МПа/сек) и фиксировалось в момент вскипания жидкости. Значения  $\tau_i$  использовались для определения среднего времени жизни  $\bar{\tau}$  и частоты зародышеобразования  $J = 1/(V \cdot \bar{\tau})$ . Погрешность экспериментальных данных по температуре достижимого перегрева  $T_n$  составляет  $0.08$ – $0.15$  К.

Исследования предельных перегревов жидкостей в стеклянных капиллярах показали, что первые вскипания жидкости происходят при существенно меньшей глубине захода в метастабильную область, чем после проведения нескольких десятков вскипаний. Время «приработки» зависит от состояния внутренней поверхности стеклянного капилляра, наличия на ней дефектов, посторонних включений. Процесс «приработки» поверхности измерительной ячейки носит длительный характер. Так для раствора аргон–неон потребовалось около 4 суток непрерывной работы установки (около 500 актов вскипания жидкости).

На рис. 6 представлены результаты измерения давления вскипания перегретого жидкого аргона в режиме непрерывного изотермического понижения давления. Опыты проводились в начальной стадии «приработки» сериями по 15-20 вскипаний. В первых сериях измерений (показаны кружками) заход в метастабильную область был не столь глубокий, как после длительной «приработки» (крестики). Первые вскипания образуют линию, эквидистантную линии насыщения (см. рис. 6). В результате длительной «приработки» достигается режим, когда давление вскипания в пределах 0.05–0.1 МПа перестает зависеть от числа испытаний. Более быстрый выход на данный режим происходит при температурах  $T \geq 0.9T_c$ .

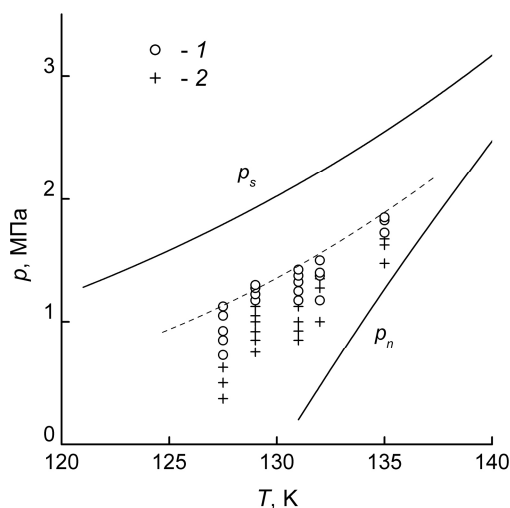


Рис.6. Давление вскипания жидкого аргона на стадии «приработки». 1 – первая серия измерений, 2 – вторая серия измерений,  $p_s$  – линия насыщения,  $p_n$  – граница спонтанного вскипания жидкости (для  $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ ). Штриховая линия – сглаженная линия первых вскипаний.

Температурная зависимость логарифма  $J$  для растворов гелия в аргоне показана на рис. 7. Аналогичный вид зависимости  $\lg J = f(T)$  наблюдается и для других исследованных растворов. На изобарах раствора можно выделить два участка, отличающихся характером температурной зависимости частоты нуклеации. При достижении определенной температуры наблюдается резкое возрастание  $J$ . Здесь при увеличении температуры на 1 К частота нуклеации изменяется на  $6 \div 10$  порядков. Зависимость  $\lg J$  от  $T$  близка к линейной.

На рис. 8 сопоставляются концентрационные зависимости температур достижимого перегрева (для  $J = 10^7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$ ) растворов аргон–гелий и аргон–неон. Понижение температуры перегрева раствора с ростом концентрации гелия или неона связано с уменьшением поверхностного натяжения на границе жидкость–пар и давления насыщения  $p_s$ . Причем поверхностное натяжение является определяющим параметром.

При давлении  $p = 1.5 \text{ МПа}$  и концентрации неона в аргоне  $x_L = 0.3$  моль % достигнутый в опыте перегрев раствора составил  $\Delta T_n = T_n - T_s = 14.91 \text{ К}$ . При растворении равных количеств гелия и неона в аргоне понижение величины перегрева  $\Delta T_n$  растворов неона в аргоне почти в три раза меньше, чем в растворе гелия в аргоне. Отношение критических температур компонентов раствора Ar–He равно  $T_c^{He} / T_c^{Ar} = 3.4 \cdot 10^{-2}$ , а раствора Ar–Ne –  $T_c^{Ne} / T_c^{Ar} = 0.3 \cdot 10^{-2}$ . При одина-

ковой концентрации понижение  $\sigma$  тем сильнее, чем меньше отношение критических температур компонентов раствора.

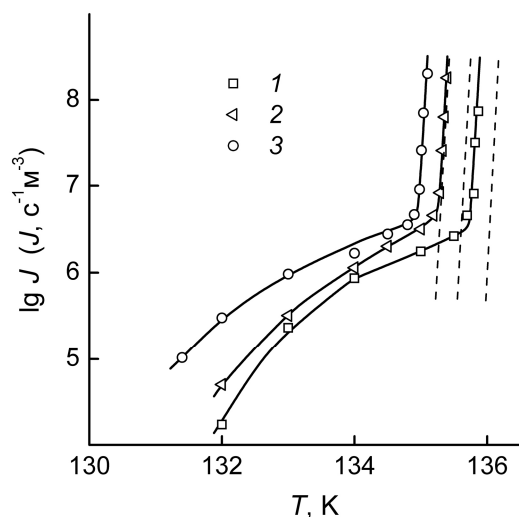


Рис.7. Температурная зависимость логарифма частоты нуклеации растворов аргон-гелий: 1 –  $x_L = 0$  мол. %; 2 – 0.06; 3 – 0.11. Штриховая линия – расчет по теории гомогенной нуклеации ( $\sigma = \sigma_\infty$ ).

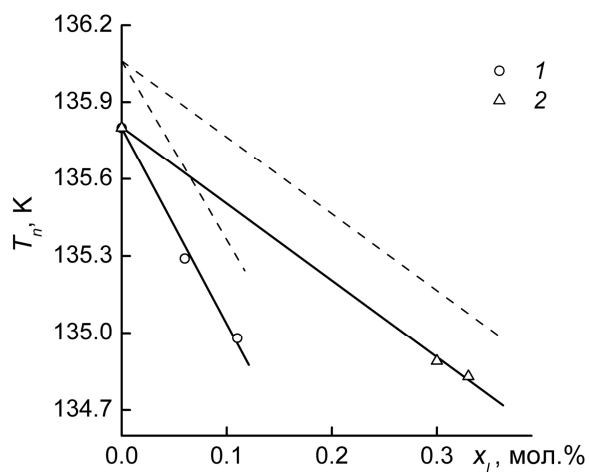


Рис.8. Концентрационная зависимость температуры достижимого перегрева при  $p = 1.5$  МПа ( $J = 10^7$  с $^{-1}$ м $^{-3}$ ) растворов: 1 – Ar–He; 2 – Ar–Ne. Штриховая линия – расчет по теории гомогенной нуклеации ( $\sigma = \sigma_\infty$ ).

Времена жизни перегретых жидких растворов кислород-азот измерены при давлении  $p = 0.5$  и  $1.0$  МПа и концентрации азота в растворе  $x_L = 0, 0.25, 0.33, 0.46, 0.71, 0.90$  мол. дол. Величина  $\bar{\tau}$  изменялась в опыте от  $0.1$  до  $10^3$  с, что соответствует интервалу частот нуклеации  $J = 10^4 - 10^8$  с $^{-1}$ м $^{-3}$ .

При постоянстве внешнего давления концентрационная зависимость температуры достижимого перегрева раствора  $O_2-N_2$  близка к линейной (рис. 9). Максимальное отклонение от правила аддитивности приходится на концентрацию  $x_L \approx 0.5$  и составляет  $0.54$  К. Для жидкостной ветви бинадали отклонения от аддитивности существенно выше и достигают  $2.04$  К при  $x_L = 0.4$  и  $p = 0.5$  МПа. На рис. 9 показана диффузионная спинодаль раствора кислород-азот. При давлении  $p = 1.0$  МПа, концентрации азота в растворе  $x_L = 0.5$  и частоте нуклеации  $J = 10^7$  с $^{-1}$ м $^{-3}$  достижимый перегрев  $\Delta T_n = T_n - T_s$  составил  $15.12$  К. Точке спинодали при указанных термодинамических параметрах соответствует перегрев на  $3.83$  К выше зарегистрированного в опыте.

Опыты с трехкомпонентным раствором кислород-азот-гелий проведены при давлениях  $p = 1.0$  МПа ( $x_{N_2} = 44$  моль %,  $x_{He} = 0.05$  моль %) и  $p = 1.667$  МПа ( $x_{N_2} = 46$  моль %,  $x_{He} = 0.11$  моль %) в интервале температур  $122 - 127$  К. На рис. 10 отклонения температуры предельного перегрева раствора  $O_2-N_2-He$  от значений  $T_n$  “базового” раствора  $\Delta T_n = T_{n,O_2-N_2-He}(x_{He}) - T_{n,O_2-N_2}$  представлены в зависимости от концентрации гелия. Растворение гелия приводит к понижению температуры достижимого перегрева. Значение  $T_n = 126.46$  К “базового” раствора при  $p = 1.0$  МПа получено полиномиальной аппроксима-

цией экспериментальных данных по перегреву раствора кислород–азот. Вертикальный размер точек соответствует погрешности определения  $\Delta T_n$ . Для  $J = 10^7 \text{ с}^{-1}\text{м}^{-3}$  температуры достижимого перегрева исследованных растворов составляют 128.99 К ( $p = 1.667 \text{ МПа}$ ,  $x_{N_2} = 46.0 \text{ моль } \%$ ,  $x_{He} = 0 \text{ моль } \%$ ), 126.30 К ( $p = 1.0 \text{ МПа}$ ,  $x_{N_2} = 44.0 \text{ моль } \%$ ,  $x_{He} = 0.05 \text{ моль } \%$ ), 128.64 К ( $p = 1.667 \text{ МПа}$ ,  $x_{N_2} = 46.0 \text{ моль } \%$ ,  $x_{He} = 0.11 \text{ моль } \%$ ).

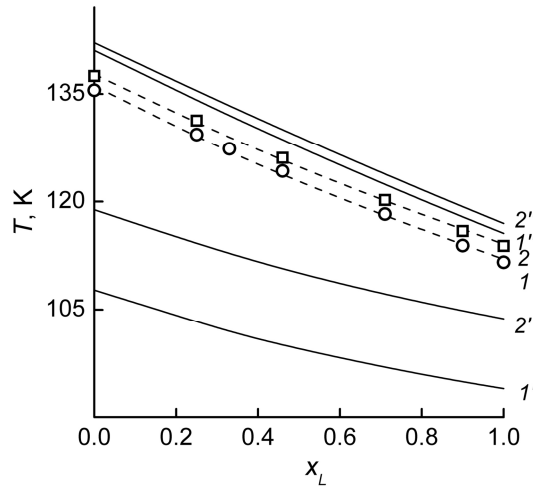


Рис.9. Температура достижимого перегрева (1, 2, для  $J = 10^7 \text{ с}^{-1}\text{м}^{-3}$ ), бинадаль (1', 2') и диффузионная спинадаль (1'', 2'') растворов кислород–азот при давлениях  $p = 0.5 \text{ МПа}$  (1, 1', 1'') и  $p = 1.0 \text{ МПа}$  (2, 2', 2''). Пунктирная линия – сглаженные экспериментальные данные.

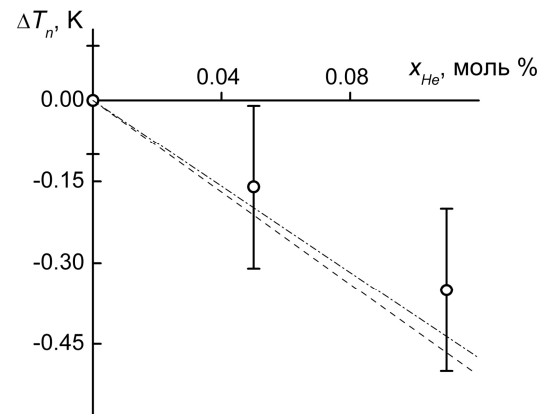


Рис.10. Влияние концентрации гелия на достижимый перегрев растворов  $O_2-N_2-He$ . Точки – эксперимент. Штриховая линия – расчет по аддитивному приближению, штрихпунктирная линия – расчет по теории гомогенной нуклеации. Вертикальный размер точек соответствует погрешности определения  $T_n$ .

**Четвертая глава** посвящена описанию свойств межфазной границы раствора кислород–азот в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса. Построен функционал свободной энергии Гельмгольца для плоской границы раздела жидкость–пар и для системы жидкость–паровой пузырек.

Для двухфазной (жидкость и пар) двухкомпонентной системы с плоской границей раздела фаз энергия Гельмгольца может быть представлена в виде

$$F = A \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ f(\rho) + \kappa_{11} \left( \frac{d\rho_1}{dz} \right)^2 + 2\kappa_{12} \frac{d\rho_1}{dz} \frac{d\rho_2}{dz} + \kappa_{22} \left( \frac{d\rho_2}{dz} \right)^2 \right] dz. \quad (5)$$

Здесь  $A$  – площадь межфазной границы,  $f(\rho)$  – плотность энергии Гельмгольца однородного раствора,  $\kappa_{ij}$  – матрица параметров влияния,  $d\rho_i/dz$  – локальный градиент плотности компонента  $i$ , ось  $z$  перпендикулярна границе раздела фаз и направлена из жидкости в пар. Минимизация функционала (5) приводит к системе уравнений Эйлера-Лагранжа для определения равновесных распределений плотности компонентов смеси в межфазном слое.

Параметр влияния чистого вещества может быть рассчитан в рамках градиентной теории капиллярности Ван-дер-Ваальса по экспериментальным данным о поверхностном натяжении и уравнению состояния однородного флюида

$$\kappa = \left( \sigma_{\text{exp}} / \left( 2 \int_{\rho_L}^{\rho_V} \sqrt{\Delta \omega} d\rho \right) \right)^2. \quad (6)$$

Результаты расчета параметров влияния чистых кислорода и азота показаны на рис. 11. Перекрестные коэффициенты влияния обычно определяются из данных о коэффициентах влияния чистых компонент по правилу смешения  $\kappa_{12} = \sqrt{\kappa_{11}\kappa_{22}}$ . Этот подход неприменим при температурах выше критической температуры низкокипящего компонента. В данной работе использована процедура экстраполяции параметра влияния  $\kappa_{22}$  в область  $T > T_{c2}$ , что позволяет получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными по поверхностному натяжению раствора (см. рис. 11, штриховая линия).

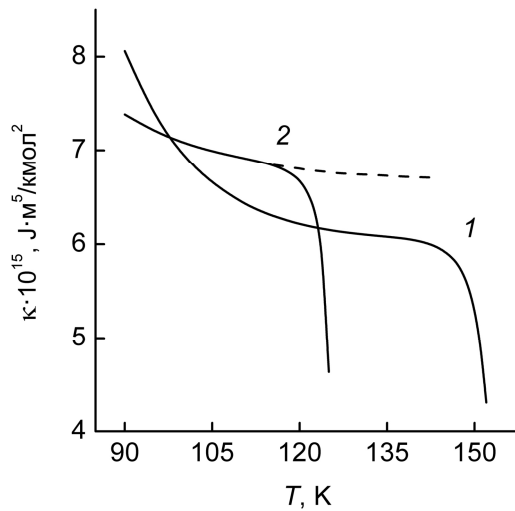


Рис.11. Параметры влияния кислорода (1) и азота (2). Пунктирная линия – экстраполяция в закритическую область азота.

Поверхностное натяжение определяется выражением

$$\sigma = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \kappa_{11} \left( \frac{d\rho_1}{dz} \right)^2 + 2\kappa_{12} \frac{d\rho_1}{dz} \frac{d\rho_2}{dz} + \kappa_{22} \left( \frac{d\rho_2}{dz} \right)^2 \right) dz. \quad (7)$$

На рис. 1 сопоставляются результаты расчета поверхностного натяжения растворов кислород–азот по теории капиллярности Ван-дер-Ваальса (ур. (7)) с экспериментальными данными.

Градиентная теория Ван-дер-Ваальса позволяет решить обратную задачу – по данным о термодинамических свойствах флюида определить профили плотности компонентов смеси в межфазной области. При решении данной задачи координата начала отсчета  $z_0$  совмещалась со средним значением плотности первого компонента смеси  $\rho_{10} = (\rho_{1L} - \rho_{1V})/2$ . Распределения плотностей первого и второго компонентов в межфазном слое жидкость–пар раствора кислород–азот показаны на рис. 12. При  $T > 120$  К профили плотности – монотонные функции координаты  $z$ . Сдвиг распределения  $\rho_2(z)$  относительно  $\rho_1(z)$  и максимум на зависимости  $\rho_2(z)$  при малых значениях  $x_L$  означает избыточную адсорбцию азота на межфазной границе жидкость–пар. При температуре 100 К и ниже на профилях плотности появляются немонотонности, которые связаны с дефектами уравнения состояния. Если в качестве разделяющей поверхности

бинарной системы выбрать поверхность  $z_K$  (поверхность Кенига), на которой

$$(z_{1,e} - z_K) \Delta \rho_1 v_{1,L} + (z_{2,e} - z_K) \nabla \rho_2 v_{2,L} = 0 \quad (8)$$

и принять  $\delta_T = z_K - z_s$ , то соотношение  $\sigma(R) = \sigma(1 - 2\delta_T/R)$ ,  $\delta_T = \lim_{R \rightarrow \infty} (R_e - R_s)$  ( $\delta_T$  – длина Толмена, плоский предел расстояния между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения) будет определять зависимость  $\sigma(R)$  при фиксированных значениях  $T$  и  $x_L$ . Здесь  $z_s$  – поверхность натяжения,  $z_{i,e}$  – эквимолекулярная разделяющая поверхность  $i$ -ого компонента.

Рис. 13 иллюстрирует зависимость длины Толмена от мольной доли второго компонента. Во всем температурном диапазоне, вплоть до ближайшей окрестности критической точки,  $\delta_T$  чистых азота и кислорода отрицательна и составляет по модулю примерно 0.04 нм, т.е. около 0.1 от диаметра молекулы. В растворе при плоской границе раздела фаз величина  $\delta_T$  существенно зависит от концентрации, уменьшается по модулю и достигает максимума для растворов с составом, близким к эквимольному. С изменением мольной доли растворимого вещества величина  $\delta_T$  меняет не только свою величину, но и знак (см. рис. 13). Такой характер зависимости  $\delta_T$  от мольной доли растворителя означает, что поверхностное натяжение паровых пузырьков в чистой жидкости меньше, чем на плоской межфазной границе. Растворение одной жидкости в другой при наличии пузырька фиксированного размера будет приводить к увеличению поверхностного натяжения, которое при  $T > 125$  К для раствора эквимольного состава становится больше, чем на плоской межфазной границе.

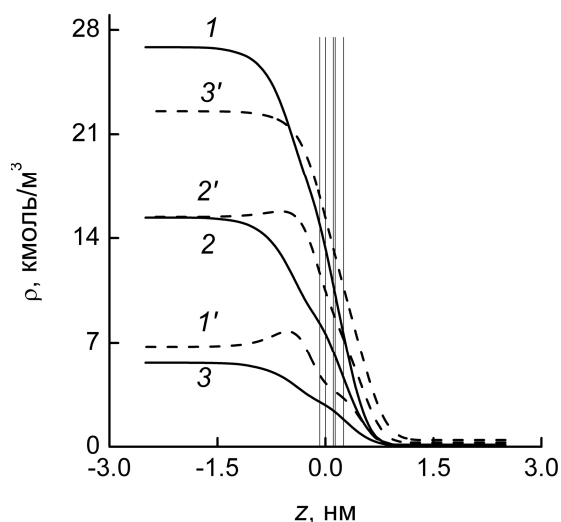


Рис.12. Распределение плотности  $\rho_1(z)$  (сплошная линия) и  $\rho_2(z)$  (штриховая линия) в поверхностном слое раствора при  $T = 90$  К. 1,1' –  $x_L = 0.2$ ; 2,2' – 0.5; 3,3' – 0.8. Вертикальными линиями показаны разделяющие поверхности для  $x_L = 0.5$  (слева направо):  $z_{1e}$ ,  $z = 0$ ,  $z_K$ ,  $z_s$ ,  $z_{2e}$ .

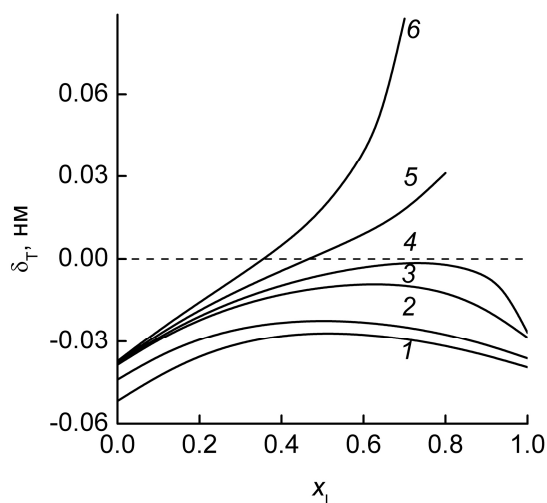


Рис.13. Концентрационная зависимость длины Толмена: 1 –  $T = 90$  К; 2 – 100, 3 – 120, 4 – 124, 5 – 128, 6 – 132.



В случае искривленной межфазной границы жидкость-пар, минимизация функционала свободной энергии Гельмгольца раствора приводит к системе уравнений

$$2 \sum_{j=1}^2 \kappa_{ij} \left( \frac{d^2 \rho_j}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\rho_j}{dr} \right) = \mu_i - \mu_{iL}, \quad (i=1,2), \quad (9)$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал компонента  $i$ .

При введении новой переменной  $\varphi = \sqrt{\kappa_{22}/\kappa_{11}} \cdot \rho_2 + \rho_1$  (обобщенная плотность) система уравнений (9) сводится к одному алгебраическому

$$\mu_1 - \mu_{1L} = \left( \frac{\kappa_{11}}{\kappa_{22}} \right)^{1/2} (\mu_2 - \mu_{2L}) \quad (10)$$

и одному дифференциальному уравнению второго порядка

$$\frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = \frac{\mu_1 - \mu_{1L}}{2\kappa_{11}} \quad (11)$$

с граничными условиями

$$\varphi \rightarrow \left( \frac{\kappa_{22}}{\kappa_{11}} \right)^{1/2} \rho_{2L} + \rho_{1L} \text{ при } r \rightarrow \infty, \quad \frac{d\varphi}{dr} \rightarrow 0 \text{ при } r \rightarrow 0. \quad (12)$$

Уравнение (10) решалось методом Ньютона относительно плотности второго компонента. Важно отметить, что решение уравнения (10) не зависит от пространственной переменной и позволяет определить кривую, которая однозначно задает связь  $\rho_2(\rho_1)$ .

Распределения плотностей первого и второго компонента в межфазном слое жидкость-пар раствора кислород-азот при концентрации  $x_L = 0.5$  и давлении в жидкости  $p = 0$  МПа при различных приведенных температурах показаны на рис. 14. Профили плотности являются монотонными функциями радиуса. Когда состояние внешней (метастабильной) фазы приближается к линии фазового равновесия, радиусы зародышей  $R \rightarrow \infty$ . В случае больших пузырьков, размеры которых значительно превышают эффективную толщину межфазной границы, уравнение (11) во внутренней области зародыша решалось аналитически. Для обобщенной плотности получено

$$y(r) = \frac{g_1}{g_2} - \frac{g_1}{2g_2^{3/2}r} \left[ \exp(\sqrt{g_2}r) - \exp(-\sqrt{g_2}r) \right], \quad (13)$$

где  $y = \varphi_{st} - \varphi_0$ ,  $g_1 = \frac{\Delta\mu_{10}}{2\kappa_{11}}$ ,  $g_2 = \frac{1}{2\kappa_{11}} \left[ \mu_{11} \left( \frac{d\rho_1}{d\varphi} \right) + \mu_{12} \left( \frac{d\rho_2}{d\varphi} \right) \right]$ ,  $\Delta\mu_{10} = \mu_1 - \mu_{1L}$  – изменение химического потенциала первого компонента в точке  $r=0$ ,  $\mu_{1i} = d\mu_1/d\rho_i$  – производная химического потенциала по плотности,  $\varphi_0$  – обобщенная плотность, полученная из равенства химических потенциалов,  $\varphi_{st} = (\varphi_{sp,V} + \varphi_{sp,L})/2$  – начальное приближение обобщенной плотности,  $\varphi_{sp}$  – значение обобщенной плотности на спинодали.

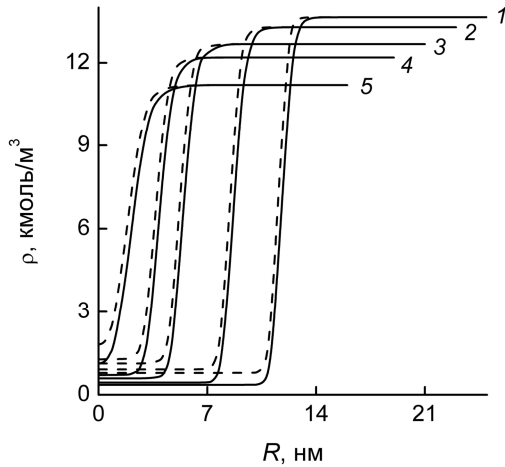


Рис.14. Распределение плотности первого (сплошная линия) и второго (штриховая линия) компонентов на межфазной границе паровой пузырьки - раствор  $O_2-N_2$  при  $x_L = 0.5$ , давлении  $p = 0$  МПа и приведенной температуре  $\tau = T/T_{c1}$ : 1 – 0.7; 2 – 0.72; 3 – 0.75; 4 – 0.77; 5 – 0.8.

Если известны распределения плотностей в межфазном слое раствора, то работу образования критического зародыша новой фазы можно определить как

$$W_* = 4\pi \int_0^\infty \left\{ \Delta f(\rho) + \kappa_{11} \left( \frac{d\phi}{dr} \right)^2 \right\} r^2 dr. \quad (14)$$

Здесь и далее знак \* относится к критическому зародышу. Интеграл в (14) рассчитывался численно. Поверхностное натяжение на межфазной границе паровой пузырьки-жидкость находилось из уравнения  $W_* = 16\pi\sigma^3/3(p_{V*} - p_L)^2$  [5]. На рис. 15 показана размерная зависимость  $\sigma$ , полученная в результате численного расчета при постоянстве температуры в области больших радиусов пузырьков. Максимум при  $1/R_* \approx 0.02 \text{ нм}^{-1}$  обусловлен сменой знака параметра Толмена (см. рис. 13).

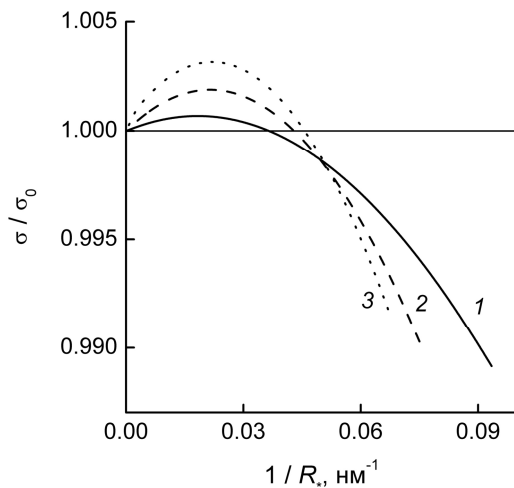


Рис.15. Зависимость поверхностного натяжения критического пузырька от кривизны поверхности  $1/R_*$  раствора кислород-азот при  $T = 132$  К вдоль линии постоянной концентрации: 1 –  $x_L = 0.6$  мол.дол.; 2 – 0.7; 3 – 0.73.

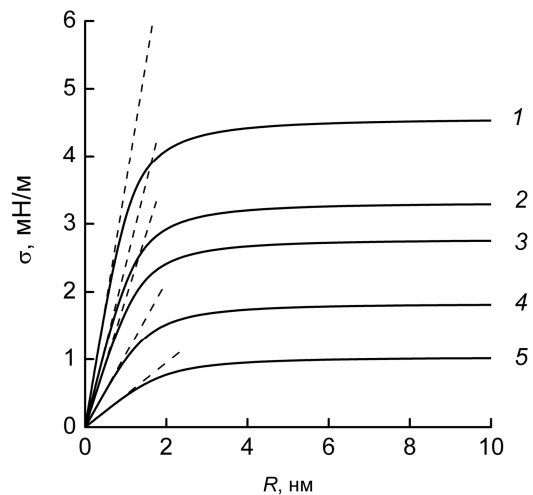


Рис.16. Зависимость поверхностного натяжения раствора кислород-азот от радиуса при  $T = 120$  К вдоль линии постоянной концентрации: 1 –  $x_L = 0.2$  мол. дол.; 2 – 0.4; 3 – 0.5; 4 – 0.7; 5 – 0.9.

При  $R \rightarrow 0$  зависимость поверхностного натяжения от радиуса поверхности натяжения становится линейной функцией радиуса пузырька и стремится к нулю. На рис. 16 данная асимптотика показана пунктирными линиями.

**В пятой главе** экспериментальные данные по кинетике нуклеации в растворах сопоставляются с теорией гомогенной нуклеации (ТГН).

Согласно ТГН стационарная частота нуклеации  $J$ , которая определяет число жизнеспособных пузырьков, образующихся в единице объема жидкости в единицу времени, дается уравнением [5]

$$J = \rho_N B \exp(-W_*/k_B T), \quad (15)$$

где  $\rho_N$  – числовая плотность молекул перегретой жидкости,  $B$  – кинетический множитель, характеризующий скорость роста пузырьков,  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Для расчета температуры достижимого перегрева раствора кислород–азот использовались экспериментальные данные по поверхностному натяжению на плоской межфазной границе  $\sigma = \sigma_\infty$  и полученные в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса значения  $\sigma = \sigma(R)$  паровых пузырьков. Теория ТГН качественно правильно воспроизводит наблюдаемую на опыте концентрационную зависимость температуры перегрева раствора. На рис. 17 приведены концентрационные зависимости отклонений температуры достижимого перегрева раствора  $O_2-N_2$  от аддитивных значений. Учет кривизны межфазной границы позволил согласовать теорию и эксперимент только в окрестностях чистых веществ.

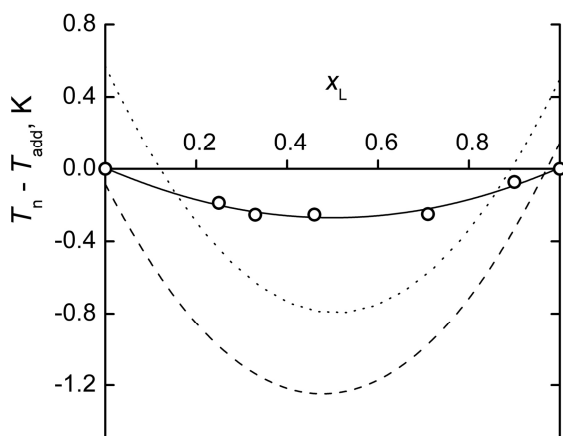


Рис.17. Концентрационная зависимость отклонения температуры достижимого перегрева раствора  $O_2-N_2$  от аддитивных значений при  $p = 0.5$  МПа. Точки – эксперимент, сплошная линия – сглаженные экспериментальные данные, штриховая линия – теория ( $\sigma = \sigma(R)$ ), пунктирная линия – теория ( $\sigma = \sigma_\infty$ ).

Результаты расчета по ТГН температуры достижимого перегрева растворов аргон–гелий и аргон–неон показаны на рис. 8 штриховой линией. Экспериментальные значения  $T_n$  растворов, как и чистого аргона, систематически ниже рассчитанных из ТГН в макроскопическом приближении ( $\sigma = \sigma_\infty$ , см. рис. 8). Расхождение экспериментальных и расчетных значений температур достижимого перегрева не превышает 0.34 К и носит систематический характер. При концентрации гелия в аргоне  $x_L = 0.11$  моль % и давлении  $p = 1.5$  МПа теоре-

тическое значение  $T_n = 135.30$  К, что на 0.32 К больше экспериментального. Работа образования критического зародыша при этом  $W_*/kT \approx 75.79$ , а радиус критического пузырька  $R_* = 3.97$  нм. Критический пузырек содержит  $n_{*1}'' = 544$  атомов аргона и  $n_{*2}'' = 29$  атомов гелия. Расчет поверхностного натяжения критического пузырька по экспериментальным данным о температуре достижимого перегрева и частоте нуклеации  $J = 10^7$  с<sup>-1</sup>м<sup>-3</sup> дал значение  $\sigma(R_*) \approx 2.05$  мН/м. При указанных значениях  $T_n$  и  $x_L$  поверхностное натяжение на плоской межфазной границе раствора равно 2.14 мН/м. Расхождение между значениями  $\sigma(R_*)$  и  $\sigma_\infty$  раствора имеет тот же порядок величины, что и в чистой жидкости. Можно предположить, что учет размерной зависимости  $\sigma(R)$  в растворах аргон–гелий и аргон–неон позволит согласовать ТГН и экспериментальные данные.

Температура предельного перегрева раствора кислород–азот–гелий может быть рассчитана в аддитивном приближении на основе экспериментальных данных о достижимых перегревах бинарных растворов кислород–гелий и азот–гелий. В качестве параметра аддитивности использовалась величина  $d_{T_n} = \Delta T_n / x_{He}$  – понижение предельного перегрева раствора, вызванное добавкой “единичной” доли гелия. В исследованном интервале параметров состояния концентрационная зависимость температуры  $T_n$  растворов кислород–гелий и азот–гелий линейна и слабо зависит от давления. При  $p = 1.667$  МПа для раствора кислород–гелий имеем  $d_{T_n, O_2-He} = -3.88$  К/моль %. Для раствора азот–гелий –  $d_{T_n, N_2-He} = -4.66$  К/моль % ( $p = 1.0$  МПа). Считая величину  $d$  независимой от давления, в рамках аддитивного приближения можно записать

$$d_{T_n, O_2-N_2-He} = x_{O_2} \cdot d_{T_n, O_2-He} + x_{N_2} \cdot d_{T_n, N_2-He} . \quad (16)$$

Для  $x_{N_2} = 0.46$ ,  $x_{O_2} = 0.54$  имеем  $d_{T_n, O_2-N_2-He} = -4.24$  К/моль %.

Определенное по ур. (16) понижение предельного перегрева  $\Delta T_n = d_{T_n, O_2-N_2-He} \cdot x_{He}$  раствора O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>–He относительно “базового” раствора кислород–азот в зависимости от концентрации гелия показано на рис. 10 штриховой линией. Полученные в рамках аддитивного приближения значения термодинамических свойств раствора кислород–азот–гелий позволяют рассчитать значения  $T_n$  из ТГН и найти разность  $\Delta T_n(x_{He}) = T_{n, O_2-N_2-He}(x_{He}) - T_{n, O_2-N_2}$  – изменение температуры достижимого перегрева раствора, вызванное добавкой к нему  $x_{He}$  моль % гелия. Результаты такого расчета для  $J = 10^7$  с<sup>-1</sup>м<sup>-3</sup> и  $p = 1.667$  МПа представлены на рис. 10 штрихпунктирной линией. Видно, что они удовлетворительно согласуются как с результатами расчета  $\Delta T_n$  в аддитивном приближении по данным о перегревах растворов кислород–гелий и азот–гелий (штриховая линия на рис. 10), так и с экспериментальными данными. Согласование результатов расчета с экспериментальными данными позволяет предположить возможность использования аддитивного приближения для расчета термодинамических свойств других трехкомпонентных систем, в которых два компонента

образуют раствор жидкость-жидкость, а третий – является слаборастворимым.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе в широком интервале температур и концентраций экспериментально исследованы капиллярная постоянная, поверхностное натяжение, адсорбция и кинетика спонтанного вскипания растворов криогенных жидкостей: кислород–азот, аргон–гелий, аргон–неон, кислород–азот–гелий. В рамках градиентной теории капиллярности Ван-дер-Ваальса изучены свойства плоской и искривленной межфазной границы жидкость–пар раствора кислород–азот. Рассчитаны поверхностное натяжение, распределение плотностей компонентов раствора, параметр Толмена, адсорбция, работа образования критического зародыша.

*Основные результаты работы:*

1. В широком интервале температур и концентраций измерена капиллярная постоянная и получено поверхностное натяжение бинарных ( $O_2-N_2$ , Ar–Ne, Ar–He) и тройных ( $O_2-N_2-He$ ) растворов. Предложены уравнения, описывающие зависимости  $a^2$  и  $\sigma$  растворов от температуры, давления и концентрации. Поверхностное натяжение раствора кислород–азот определено в рамках статистических и термодинамических моделей.
2. В рамках аддитивного приближения по данным о поверхностном натяжении бинарных растворов кислород–гелий и азот–гелий рассчитано поверхностное натяжение трехкомпонентного раствора кислород–азот–гелий при концентрациях гелия в растворе  $x_{He} \leq 1.6$  моль %.
3. Измерены времена жизни растворов кислород–азот, аргон–неон, аргон–гелий и кислород–азот–гелий в метастабильном (перегретом) состоянии. Определены температуры достижимого перегрева указанных растворов в интервале частот нуклеации  $10^4 - 10^8 \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ . Получены количественные данные по влиянию «приработки» поверхности измерительной ячейки на время жизни перегретой жидкости.
4. Установлено, что малые добавки гелия и неона в аргон приводят к существенному понижению температуры достижимого перегрева жидкого аргона. Исследовано влияние гелия на перегрев раствора кислород–азот–гелий.
5. Описаны свойства двухфазной системы жидкость–газ раствора кислород–азот с плоской и сферической межфазной границей в рамках градиентной теории капиллярности Ван-дер-Ваальса. Все свободные параметры теории определены через экспериментальные данные по теплофизическим свойствам чистых веществ и раствора.
6. Для системы кислород–азот рассчитаны распределения плотностей компонентов раствора на плоской и искривленной межфазной границе раздела фаз, работа образования критического пузырька, его поверхностное натяжение, определены положения разделяющих поверхностей и параметр Толмена. Показано, что в растворе при плоской границе раздела фаз величина параметра Толмена  $\delta_T$  существенно зависит от концентрации. С изменением мольной доли

растворяемого вещества величина  $\delta_T$  меняет не только свою величину, но и знак.

7. Результаты экспериментов по перегреву растворов сопоставлены с теорией гомогенной нуклеации. Установлено, что теория качественно правильно воспроизводит наблюдаемую на опыте концентрационную зависимость температуры перегрева раствора. В растворах аргон–гелий и аргон–неон расхождение экспериментальных и расчетных значений температур достижимого перегрева не превышает 0.34 К.

8. Обоснована возможность применения метода аддитивного приближения для определения давления насыщенных паров, ортобарических плотностей, поверхностного натяжения и температуры достижимого перегрева трехкомпонентных растворов, в которых один из компонентов является слаборастворимым (на примере раствора кислород–азот–гелий).

### **МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:**

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендованных экспертным советом по физике ВАК:*

- A1. Каверин, А.М. Поверхностное натяжение на межфазной границе растворов гелий–аргон и неон–аргон в интервале температур 108-140 К / А.М. Каверин, В.Н. Андбаева, В.Г. Байдаков // ЖФХ. – 2006. – Т. 80. – № 3. – С. 1-5.
- A2. Baidakov, V.G. Attainable superheat of argon–helium, argon–neon solutions / V.G. Baidakov, A.M. Kaverin, V.N. Andbaeva // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V. 112. – I. 41. – P. 12973-12975.
- A3. Baidakov, V.G. The liquid–gas interface of oxygen–nitrogen solutions 1. Surface tension / V.G. Baidakov, A.M. Kaverin, V.N. Andbaeva // Fluid Phase Equilibria. – 2008. – V. 270. – I. 1-2. – P. 116-120.
- A4. Baidakov, V.G. The liquid–gas interface of oxygen–nitrogen solutions 2. Description in the Framework of the van der Waals gradient theory / V.G. Baidakov, V.N. Andbaeva // Fluid Phase Equilibria. – 2009. – V. 286. – I. 2. – P. 175-181.
- A5. Байдаков, В.Г. Перегрев и взрывное вскипание растворов аргон–гелий и аргон–неон / В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, В.Н. Андбаева // Вестник КГТУ. – 2010. – № 2. – С. 111-116.
- A6. Андбаева, В.Н. Фазовый переход жидкость пар при вскипании растворов гелия и неона в аргоне. Влияние акустического поля на температуру достижимого перегрева / В.Н. Андбаева // Тепловые процессы в технике. – 2010. – Т. 2. – № 1. – С. 27-31.
- A7. Байдаков, В.Г. Вскипание жидкого аргона при больших перегревах в слабых акустических полях / В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, В.Н. Андбаева // Теплофизика и аэромеханика. – 2011. – № 1. – С. 35-40.
- A8. Андбаева, В.Н. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения раствора этан–метан в интервале температур 213–283 К / В.Н. Андбаева, М.Н. Хотиенкова // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. – № 3. –

*Другие публикации:*

- A9. Байдаков, В.Г. Взрывное вскипание перегретых растворов криогенных жидкостей / В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, Е.А. Турчанинова, В.Н. Андбаева / Национальная конференция по теплоэнергетике: тез. докл. (Казань, 5 – 8 сентября 2006). – Казань: Иссл. Центр пробл. Энерг. КазНЦ РАН, 2006. – Т. I. – С. 47-51.
- A10. Andbaeva, V.N. Surface tension of gas-saturated cryogenic liquids / V.N. Andbaeva, A.M. Kaverin, V.G. Baidakov / XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: abstracts. (Suzdal, 1 – 6 July 2007). – Suzdal: Изд-во «Иваново», 2007. – V. 1. – P. 197.
- A11. Baidakov, V.G. Attainable superheat boundary for an oxygen–nitrogen solution / V.G. Baidakov, A.M. Kaverin, V.N. Andbaeva / XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: abstracts. (Suzdal, 1 – 6 July 2007). – Suzdal: Изд-во «Иваново», 2007. – V. 1. – P. 197-198.
- A12. Байдаков, В.Г. Кинетика фазового перехода жидкость–пар в перегретых растворах ожиженных газов / В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, В.Н. Андбаева / VI Минский международный форум по тепло- и массообмену: тез. докл. и сообщ. (Минск, 19 – 23 мая 2008 ). – Минск: ИТМО НАНБ, 2008. – С. 10-11.
- A13. Kaverin, A.M. Surface tension of solutions of natural gas components / A.M. Kaverin, V.N. Andbaeva, V.G. Baidakov / XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia: abstracts. (Kazan, 29 June – 3 July 2009). – Kazan: Innovation Pub. House “Butlerov Heritage” Ltd, 2009. – V. 2. – P. 194.
- A14. Каверин, А.М. Достижимый перегрев и теплофизические свойства раствора кислород–азот–гелий / А.М. Каверин, В.Н. Андбаева, В.Г. Байдаков / Всероссийская конференция «Современные проблемы термодинамики и теплофизики»: сб. труд. (Новосибирск, 1 – 3 декабря 2009). – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009. – С. 122-123.
- A15. Байдаков, В.Г. Описание межфазной границы раствора кислород–азот в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса / В.Г. Байдаков, В.Н. Андбаева / Всероссийская конференция «Современные проблемы термодинамики и теплофизики»: сб. труд. (Новосибирск, 1 – 3 декабря 2009). – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009. – С. 37-38.
- A16. Андбаева, В.Н. Температура достижимого перегрева растворов кислород–азот: экспериментальное определение и расчет по теории гомогенной нуклеации / В.Н. Андбаева / XVIII Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева “Проблемы газодинамики и тепломассообмена в новых энергетических технологиях”: тез. докл. (Звенигород, 23 – 27 мая 2011). – М.: МЭИ, 2011. – С. 161-162.
- A17. Андбаева, В.Н. Учет кривизны межфазной границы при определении температуры достижимого перегрева кислорода, азота и их растворов /

В.Н. Андбаева / XII Международная конференция молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики»: тез. докл. (Новосибирск, 13 – 16 июня 2012). – Новосибирск: ИТ СО РАН, 2012. – С. 7.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдаков, В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей / В.Г. Байдаков. – Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. – 374 с.
2. Thermodynamic properties of air and mixtures of nitrogen, argon, and oxygen from 60 to 2000 K at pressure to 2000 Мра / E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen, S.G. Penoncello, D.G. Friend // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2000. – V. 29. – N. 3. – P. 331-336.
3. Благой, Ю.П. Исследование термодинамических свойств ожиженных газов и их растворов : дис. докт. физ.-мат. наук : 01.04.15 /Благой Юрий Павлович. – Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1970. – 462 с.
4. Baidakov, V.G. Explosive boiling of superheated cryogenic liquids / V.G. Baidakov. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2007. – 340 p.
5. Скрипов, В.П. Метастабильная жидкость / В.П. Скрипов. – М.: Наука, 1972. – 312 с.

Копировальный центр «Таймер»  
г. Екатеринбург, ул. Луначарского, д. 136  
Заказ № \_\_\_\_\_. Тираж 120 экз.